УДК 541.64:532.135

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ТУРБОРЕОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

В.Н. Манжай, Н.Л. Климова

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: mang@ipc.tsc.ru

Турбореометрическим и вискозиметрическим методами, а также методом гель-проникающей хроматографии исследованы растворы образцов полигексена и полиакриламида. Рассчитаны объемы макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем и их молекулярные массы. Практическое совпадение результатов измерений, проведенных различными методами, позволяет использовать турбореометрию для определения коэффициентов уравнения Марка-Куна-Хаувинка, длины сегментов полимерных цепей и соотношения кинетических констант роста и обрыва цепи процесса полимеризации.

Введение

Эффект Томса в последнее время используют не только в технологических процессах для снижения энергозатрат при перекачке жидкостей, но и применяют в исследовательской работе [1], что обусловлено высокой чувствительностью турбулентного потока к присутствию в нем макромолекул. Достаточно внести в растворитель исчезающее малое количество полимера, практически не определяемое стандартными физико-химическими методами исследования, чтобы существенно изменить скорость турбулентного течения в цилиндрическом канале. Например, растворение в 1 м³ гептана 1 г высокомолекулярного полигексена (M_r~$1\cdot10^7$) в исчезающе малых количествах (C_p=1 г/м³) приводит к увеличению объемной скорости течения полимерного раствора (Q_p) примерно на 10 % по сравнению со скоростью течения чистого растворителя (Q_s). Как следует из рис. 1, увеличение концентрации полимера сопровождается ростом относительной скорости течения (Q_p/Q_s). При достижении некоторой концентрации, называемой оптимальной ($C_{опт}$), наблюдается максимальное значение величины эффекта Томса $(Q_p/Q_s)_{max}$. Для исследованного образца полигексена (рис. 1) значение оптимальной концентрации соответствует $C_{опт}\approx15$ г/м³.

Дальнейшее повышение содержания полимера в растворе приводит к соприкосновению полимерных клубков, появлению и все более возрастающему влиянию сил межмакромолекулярного взаимодействия и, как следствие этого, к затуханию эффекта. В области предельно разбавленных растворов ($0<C<C_{опт}$), диапазон концентрации которой тем меньше, чем выше молекулярная масса образца, влияние полимерных добавок на скорость турбулентного потока более чем на порядок превосходит их влияние на ламинарное течение (рис. 1), на закономерностях которого базируется вискозиметрия. Эта область концентраций интересна для исследователей тем, что в ней отдельные макромолекулярные клубки отделены друг от друга прослойками растворителя, вероятность существования ассоциатов в ней невелика, а поэтому позволяет определять индивидуальные характеристики макромолекул (размеры клубков и их сегментов, молекулярную массу полимерного образца и т. д.).

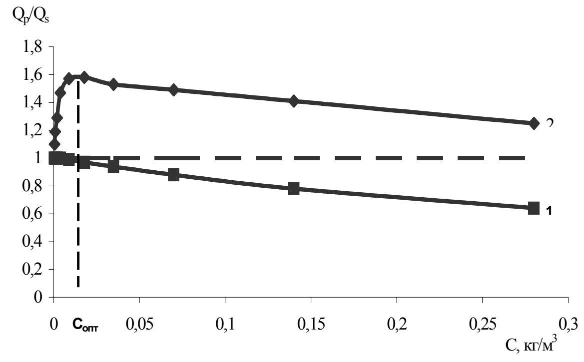


Рис. 1. *Зависимость относительных скоростей от концентрации растворов полигексена в гептане: 1) ламинарное и 2) турбулентное течение*

Зависимость приращения объемного расхода турбулентного потока полимерного раствора от гидродинамических параметров течения и физико-химических свойств полимерных растворов описывается аналитическим выражением

$$\Delta Q = S\Psi\,\tau_w\left(\frac{V_k}{\rho kT}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где $\Delta Q=Q_p-Q_s$ – увеличение объемного расхода полимерного раствора по сравнению с расходом чистого растворителя; $S=\pi R_w^2$ – площадь поперечного сечения цилиндрического канала радиусом R_w; $\Psi=[\eta]\cdot C_p/(1+[\eta]\cdot C_p)$ – объемная доля макромолекулярных клубков, зависящая от концентрации C_p и характеристической вязкости растворов $[\eta]$; τ_w – напряжение сдвига на стенке трубы; V_k – объем макромолекулярного клубка с иммобилизованным растворителем; ρ – плотность растворителя; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Как показано в работах [2, 3] после экспериментального исследования полимерных растворов в ламинарном и турбулентном режимах течения по формуле (1) можно вычислять объемы макромолекулярных клубков и затем по преобразованной формуле Флори-Фокса

$$M_h = \frac{\Phi}{0{,}28}\frac{V_k}{[\eta]} \qquad (2)$$

рассчитать значения молярных масс (M_h) полимерных образцов, где Φ – постоянная Флори. Возмож-

ность непосредственного экспериментального определения объемов макромолекул турбореометрическим методом может быть использована для нахождения значений коэффициентов K и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка различных систем полимер – растворитель, длины термодинамического сегмента Куна, а также соотношения кинетических констант роста и обрыва цепи процесса полимеризации.

Экспериментальная часть

Для экспериментальной проверки возможности использования турбореометрии с целью определения объемов полимерных клубков и последующего расчета молярной массы были синтезированы образцы полиакриламида (ПАА) и полигексена (ПГ). Варьированием исходных концентраций мономеров задавали условия получения модельных образцов различной степени полимеризации. В качестве инициатора при полимеризации водного раствора акриламида использовали персульфат аммония [3]. Полимеризацию гексена в растворе гептана проводили на титан-магниевых катализаторах в присутствии триизобутилалюминия [4, 5].

Гидродинамическое тестирование синтезированных модельных полимерных добавок проводили на турбулентном реометре, который конструктивно подобен капиллярному вискозиметру, но позволяет проводить исследования в широком диапазоне напряжений сдвига (чисел Рейнольдса), охватывающем ламинарную и турбулентную области течения (устройство турбореометра подробно описано в работе [1]). Измерения времён истечения через цилиндрический канал турбореометра разбавленных водных растворов ПАА в интервале концентраций от C_p=0,001 кг/м^3 до C_p=0,05 кг/м^3 проводили при напряжении сдвига τ=40 Па и Re≥8·10^3, а разбавленных растворов ПГ в гептане при τ=11 Па и Re≥11·10^3. После измерения времен истечения (t) фиксированных объемов (V) полимерных растворов известных концентраций (C_p) и чистых растворителей рассчитывали соответствующие объемные расходы $Q=V/t$ и величины приращения объемных расходов (ΔQ). Экспериментально определённые значения ΔQ для разбавленных растворов различных концентраций позволяют по формулам (1) и (2) находить объёмы клубков и молярные массы полимеров.

Среднемассовые и среднечисленные значения молекулярных масс (M_w и M_n) образцов полигексена и молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) измеряли в 1,2,4-трихлорбензоле на гель-хроматографе Waters-150C в комплекте с дифференциальным вискозиметром при температуре 413 K. Для разделения использовали четыре последовательно соединенные TSK-GEL колонки производства Tosoh Corp. Для построения калибровки использовали узкие полистирольные стандарты с молекулярной массой M_r от 1·10^3 до 1·10^7. Результаты гидродинамических и хроматографических исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Характеристические вязкости растворов полигексена в гептане, объемы клубков и молярные массы образцов полигексена*

Образец	Гидродинамические методы			Метод гель-проникающей хроматографии		
	$[\eta]$, м^3/кг	V_k·10^{21}, м^3	M_h, кг/моль	M_w, кг/моль	M_n, кг/моль	M_w/M_n
1	1,62	20,8	9300	9600	1500	6,4
2	1,25	14,6	8760	8700	1600	5,4
3	1,24	14,0	8470	9000	1300	6,9

Как следует из табл. 1, значения молярных масс M_h образцов ПГ, рассчитанных по формуле (2) с использованием экспериментальных данных $[\eta]$ и V_k, определенных гидродинамическими методами, вполне удовлетворительно согласуются со среднемассовыми молярными массами M_w этих же образцов, полученных методом гель-проникающей хроматографии. Следует отметить, что соответствие тем лучше, чем меньше полидисперсность образцов. В предыдущей работе [3] такое же соответствие было получено для образцов ПАА. Таким образом, близкие значения результатов, полученных независимыми методами исследования, делает обоснованным использование турбореометрии для определения других физико-химических величин полимеров.

Обсуждение результатов

Определение коэффициентов уравнения Марка-Куна-Хаувинка

Наличие информации о количественных значениях $[\eta]$ и V_k для нескольких модельных образцов полимергомологов, полученной гидродинамическими методами (вискозиметрическим и турбореометрическим), позволяет определять коэффициенты K и α, входящие в уравнение Марка-Куна-Хаувинка. После подстановки в уравнение $[\eta]_r=K\cdot M^{\alpha}$ преобразованной формулы Флори-Фокса (2) получим

$$[\eta]_r = A V_k^{\,z}, \qquad (3)$$

где $A=(K^{1/\alpha}\Phi\cdot 10^4/0,28)$; $z=\alpha/(1+\alpha)$; $\Phi=2,1\cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$.

При выводе формулы (3) учитывались соотношения $[\eta]_r=10\cdot[\eta]$ и $M_r=M_h\cdot 10^3$, которые являются следствием того, что традиционно принятыми единицами вискозиметрических измерений характеристических вязкостей полимерных растворов $[\eta]_r$, являются дл/г, а величина $[\eta]$ в формуле Флори-Фокса выражается в единицах системы СИ, т. е. м^3/кг. Величина M_r – относительная молекулярная масса, входящая в уравнение Марка-Куна-Хаувинка, является безразмерной и численно равной молярной массе, выраженной в г/моль, а молярная масса M_h имеет размерность кг/моль.

После логарифмирования уравнения (3) получим $\lg[\eta]_r=\lg A+z\lg V_k$, т. е. линейную зависимость $\lg[\eta]_r$ от $\lg V_k$. Для построения зависимости, представленной на рис. 2, использовались результаты гидродинамического тестирования пяти модельных образцов ПАА, объемы клубков и характеристические вязкости растворов которых приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Молекулярные характеристики образцов полиакриламида*

Образец	$V_k \cdot 10^{21}$, м^3	$[\eta]_r$, дл/г	$(M_r \cdot 10^{-6})_x$	$(M_r \cdot 10^{-6})_y$	$L_c \cdot 10^9$, м
1	4,95	10,2	3,35	3,24	5,34
2	4,30	9,8	3,16	3,08	5,36
3	3,79	9,4	2,98	2,93	5,37
4	3,30	8,8	2,71	2,69	5,26
5	2,91	8,2	2,44	2,47	5,11

L_c – длина сегмента полимерной цепи

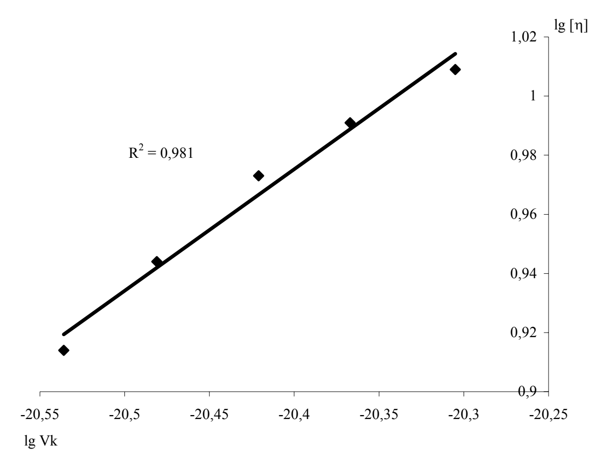


Рис. 2. *Зависимость характеристической вязкости водных растворов образцов полиакриламида от объёма полимерных клубков*

После графического определения величин z и lg$A$ были рассчитаны коэффициенты для уравнения Марка-Куна-Хаувинка, которые оказались равными α=0,69 и K=3,2·10^{-4}. Вычисленные молекулярные массы $(M_r \cdot 10^{-6})_x$ модельных образцов ПАА по формуле $M_r=([\eta]_r/K)^{1/\alpha}$ с использованием установленных нами значений K и α представлены в табл. 2. В предпоследнем столбце таблицы для сравнения помещены значения молекулярных масс $(M_r \cdot 10^{-6})_y$ тех же образцов, для расчета которых использовались значения характеристических вязкостей их растворов из табл. 2, а коэффициенты K=6,31·10^{-5} и α=0,8 взяты из источника [6]. Близкие значения $(M_r \cdot 10^{-6})_x$ и $(M_r \cdot 10^{-6})_y$, подтверждают возможность использования турбореометрии для определения значений K и α различных систем полимер – растворитель.

Определение длины сегментов полимерной цепи

Рассматривая макромолекулярный клубок как свободносочленённую цепь, состоящую из сегментов Куна, можно получить выражение для расчета длины сегмента

$$L_c = \frac{\mu}{2b\Phi^{2/3}\sin(\varphi/2)} \frac{[\eta]^{2/3}}{M^{1/3}} \quad (4)$$

или после подстановки в (4) вместо молярной массы полимера (M) формулы (2)

$$L_c = \frac{0,33\mu}{b\Phi\sin(\varphi/2)} \frac{[\eta]}{V_k^{1/3}}, \quad (5)$$

где μ=0,071 кг/моль – молярная масса мономерного звена акриламида; b=1,54·10^{-10} м – длина связи С-С в основной цепи макромолекулы; φ=109° – валентный угол между ковалентными связями основной цепи; sin(φ/2)=0,814; $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимерных растворов различных образцов; V_k – объём клубка.

Длины сегментов, рассчитанные для образцов ПАА по формуле (5), представлены в табл. 2. Некоторое отличие полученных нами значений L_c от интервала для виниловых полимеров 1,5...4,0 нм [7], по-видимому, объясняется тем, что измерения $[\eta]$ и V_k мы проводили в дистиллированной воде, которая для ПАА при 293 К не является θ-растворителем.

Определение соотношения кинетических констант роста и обрыва полимерной цепи

Используя известные уравнения процесса радикальной полимеризации $U = k_p\left(\frac{k_u}{k_o}\right)^{1/2} C_\mu C_u^{1/2}$ и $n = \frac{k_p}{(k_u k_o)^{1/2}} \frac{C_\mu}{C_u^{1/2}}$, описывающие зависимости скорости полимеризации (U) и степени полимеризации (n) от концентрации мономера (C_μ) и инициатора (C_u), можно получить формулу для расчета соотношения констант роста (k_p) и обрыва (k_o) полимерной цепи

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{\left(\frac{MU}{\mu[C_0]^2}\right)^{1/2}}{\left(1-\frac{K_t}{100}\right)}. \quad (6)$$

После подстановки в (6) вместо M его значения из формулы (2) придем к выражению, позволяющему рассчитывать соотношение констант роста и обрыва цепи, используя результаты гидродинамических исследований полимерных растворов

$$\frac{k_p}{k_o^{1/2}} = \frac{\left(\frac{\Phi V_k U}{0,28[\eta]\mu[C_0]^2}\right)^{1/2}}{\left(1-\frac{K_t}{100}\right)}, \quad (7)$$

где μ – молярная масса мономера; C_0 – начальная концентрация мономера; K_t, % – степень превращения мономера в полимер.

При расчетах по формуле (7) следует использовать экспериментальные результаты, полученные только на начальном этапе полимеризации, когда реализуются стационарные условия процесса. По ходу синтеза уменьшается не только скорость полимеризации $U = \frac{C_0}{100}\frac{dK_t}{dt}$, но и снижаются размеры макромолекулярных клубков (рис. 3 и 4) вследствие понижения их молекулярной массы из-за обеднения реакционной среды мономером [3].

Скорость полимеризации в различные моменты времени рассчитывали по формуле $U=(C_0 \cdot \Delta K)/100\Delta t$, в которой $\Delta t=t_2-t_1$ – интервал времени между отборами проб; $\Delta K=K_2-K_1$ и $K=(K_2+K_1)/2$ – изменение

конверсии и средняя конверсия на данный момент времени.

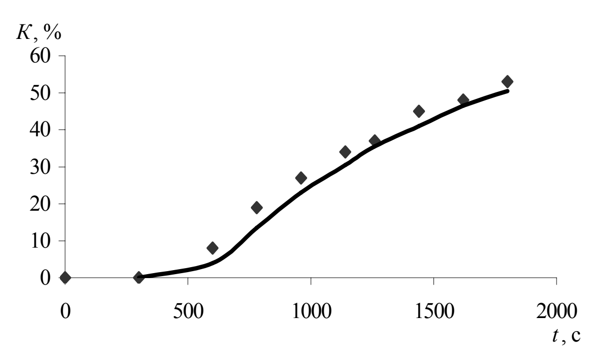


Рис. 3. *Зависимость конверсии акриламида от времени синтеза*

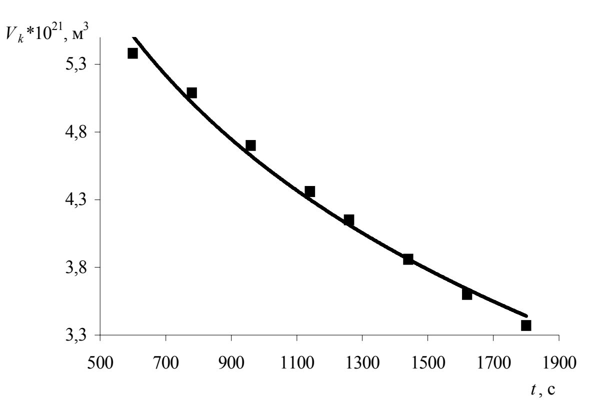


Рис. 4. *Зависимость объёма образующихся макромолекулярных клубков полиакриламида от времени синтеза*

Для двух образцов полиакриламида, синтезированных нами при 343 и 353 K в водных растворах акриламида (C_0=1,41 моль/л), были получены значения $k_p/k_o^{1/2}$ равные 5,4 и 5,7 л$^{1/2}$/(моль·с)$^{1/2}$ соответственно. Эти результаты были рассчитаны по формуле (7) после проведения турбореометрических и вискозиметрических исследований растворов синтезированных образцов. Величины $k_p/k_o^{1/2}$, полученные другими авторами при иных температурах синтеза [8], составляют 3,2 л$^{1/2}$/(моль·с)$^{1/2}$ при 278,5 K, 3,5 л$^{1/2}$/(моль·с)$^{1/2}$ при 292,0 K и 3,9 л$^{1/2}$/(моль·с)$^{1/2}$ при 302,7 K. Известно, что отношение констант роста и обрыва цепи описывается уравнением $k_p/k_o^{1/2}=(A_p/A_o^{1/2})\exp\{(-E_p+E_o/2)/RT\}$, после логарифмирования которого должна выполняться линейная зависимость $\ln(k_p/k_o^{1/2})$ от $1/T$. И действительно, все пять точек, полученные в двух независимых экспериментах различными методами исследования, легли на одну прямую (рис. 5) и хорошо коррелируют между собой.

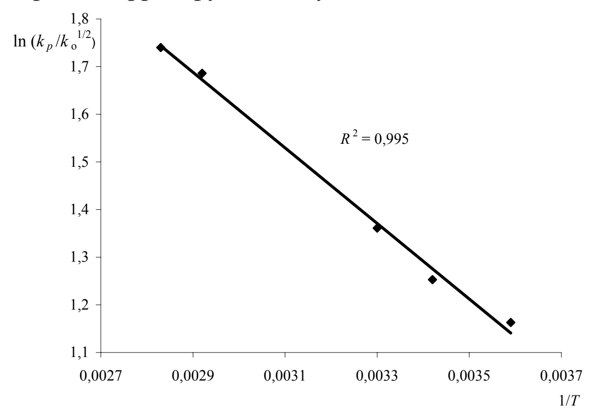


Рис. 5. *Зависимость соотношения кинетических констант роста и обрыва цепи при полимеризации акриламида от температуры*

Таким образом, возможность непосредственного определения объемов макромолекулярных клубков турбореометрическим методом позволяет использовать его также для нахождения молярных (молекулярных) масс полимерных образцов, численных значений коэффициентов уравнения Марка-Куна-Хаувинка, длины сегментов полимерных цепей и соотношения кинетических констант процесса полимеризации. Наличие такой возможности с учетом простоты и высокой чувствительности турбореометрии расширяет инструментальную базу для исследования полимерных растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Несын Г.В., Манжай В.Н., Илюшников А.В. Новый метод реокинетических исследований, основанный на использовании эффекта Томса // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42. – № 3. – С. 377–384.
2. Манжай В.Н., Несын Г.В., Крылова О.А. Определение размеров макромолекул методом гидродинамического тестирования в турбулентном потоке // Высокомолекулярные соединения. – 1999. – Т. 41. – № 3. – С. 560–562.
3. Манжай В.Н., Сарычева Г.А., Березина Е.М. Совместное использование вискозиметрического и турбореометрического методов для определения молекулярной массы полиакриламида // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 363–368.
4. Пат. 2230074 РФ. МПК^7 C08F 4/64, 4/646, 4/654, 4/654, 110/14. Способ приготовления катализатора и способ получения агента гидродинамического сопротивления на основе полигексена, получаемого с использованием этого катализатора / В.А. Захаров, С.А. Сергеев, Л.Г. Ечевская, В.Н. Манжай. Заявлено 09.12.2002. Опубл. 10.06.2004. № 16.
5. Манжай В.Н., Ечевская Л.Г., Илюшников А.В., Очередько А.В., Захаров В.А., Микенас Т.Б., Сергеев С.А. Исследование противотурбулентной эффективности высших полиолефинов и тройных сополимеров олефинов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 4. – С. 456–460.
6. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия. 1972. – Т. 1. – 323 с.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
8. Абрамова Л.И., Байдуров Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф.,Мягченков В.А. Полиакриламид. – М.: Химия, 1992. – 189 с.